

537 818
PCT/PTC 06 JUN 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Juli 2004 (15.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/058834 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 220/18,
C09J 4/00, 133/06, 131/02, C08J 5/12

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014273

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Dezember 2003 (16.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 61 196.3 20. Dezember 2002 (20.12.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): JUNG, Martin [DE/DE]; Otto-Beck-Str.14, 68165 Mannheim (DE). PAULUS, Wolfgang [DE/DE]; Pfannenstiel 68, 55270 Ober-Olm (DE). FRICKE, Hans-Joachim [DE/DE]; Am Herrgottsacker 2a, 67246 Dirmstein (DE). CENTNER, Alexander [DE/DE]; Assenheimerstr. 5, 67127 Rödersheim-Gronau (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LAMINATING ADHESIVE

(54) Bezeichnung: KASCHIERKLEBSTOFF

(57) Abstract: Disclosed is a laminating adhesive containing a mixture of A) a polymer which is obtained by polymerizing radically polymerizable compounds, and B) compounds that comprise ethylenically unsaturated, radically polymerizable groups (briefly called polymerizable group) and have an average molecular weight Mw of less than 5000 g/mol, as a binding agent.

(57) Zusammenfassung: Kaschierklebstoff, enthaltend als Bindemittel ein Gemisch aus A) einem Polymer, welches erhältlich ist durch Polymerisation von radikalisch polymerisierbaren Verbindungen, und B) Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen (kurz polymerisierbare Gruppe) und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht Mw kleiner 5000 g/mol.



WO 2004/058834 A1

Kaschierklebstoff

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft einen Kaschierklebstoff, enthaltend als Bindemittel ein Gemisch aus

- A) einem Polymer, welches erhältlich ist durch Polymerisation von radikalisch polymerisierbaren Verbindungen, und
- 10 B) Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbare Gruppen (kurz polymerisierbare Gruppe) und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w kleiner 5000 g/mol.

15 Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung des Kaschierklebstoffs in der Verbundfolien- und Glanzfolienkaschierung.

Als Kaschierklebstoff werden u.a. lösemittelfreie Polyurethansysteme verwendet.

20 Bekannt ist aus DE 19935624 auch die Verwendung von UV-vernetzbaren, wässrigen Polymerdispersionen.

Bei wässrigen Polymerdispersionen ist eine Trocknung zur Entfernung des Wassers erforderlich.

25 Gewünscht sind daher lösemittelfreie Kaschierklebstoffe, welche eine Alternative zu den Polyurethansystemen sein können.

Anforderungen an einen alternativen Kaschierklebstoff sind insbesondere:

- 30 - hohe Festigkeiten des hergestellten Verbundes
- gute Verarbeitbarkeit
- geringe Einsatzmengen, geringes Auftragsgewicht
- schnelle Weiterverarbeitbarkeit des hergestellten Verbundes
- Lagerstabilität des Kaschierklebstoffs.
- 35 - bei Glanzfolienkaschierungen kein Ablösen der Folie im Bereich von Nutungen und Prägungen

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren Kaschierklebstoffe, welche die vorstehenden Anforderungen in möglichst hohem Maße erfüllen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Kaschierklebstoffe und ihre Verwendung in der Verbund- und Glanzfolienkaschierung gefunden.

Der erfindungsgemäße Kaschierklebstoff enthält als wesentliche Bestandteile Polymere A) und Verbindungen B).

Zu den Polymeren A):

Das Polymer A) ist vorzugsweise aufgebaut aus radikalisch polymerisierbaren Verbindungen (Monomere).

Vorzugsweise besteht das Polymer zu mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren.

Die Hauptmonomeren sind ausgewählt aus C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atome, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

Zu nennen sind z. B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versatiksäurevinylester und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol a- und p-Methylstyrol, a-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

Als Vinylether zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren, Ethylen oder Propylen genannt.

- 5 Als Hauptmonomere bevorzugt sind die C₁- bis C₁₀-Alkylacrylate und -methacrylate, insbesondere C₁- bis C₈-Alkylacrylate und -methacrylate, wobei die Acrylate jeweils besonders bevorzugt sind.

- 10 Ganz besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat sowie Mischungen dieser Monomere.

- 15 Neben den Hauptmonomeren kann das Polymer weitere Monomere enthalten, z. B. Monomere mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

- 20 Weitere Monomere sind z. B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid und Ureidogruppen enthaltende Monomere wie Ureido(meth)acrylate.

- 25 Als weitere Monomere seien darüberhinaus Phenyloxyethylglykolmono- (meth-)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino- (meth-)acrylate wie 2-Aminoethyl- (meth-)acrylat genannt.

- 30 Monomere, die außer der Doppelbindung noch weitere funktionelle Gruppen tragen, z. B. Isocyanat-, Amino-, Hydroxy-, Amid- oder Glycidyl-, können z. B. die Haftung auf Substraten verbessern. In Betracht kommen insbesondere auch cyclische Lactame wie N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam.

- 35 Das Polymer ist bevorzugt zu mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere den oben genannten Alkyl(meth)acrylaten aufgebaut.

- 40 Vorzugsweise handelt es sich um ein durch Bestrahlung mit energiereichem Licht z.B. UV-Licht oder Elektronenstrahlen vernetzbares Polymer.

Entsprechend vernetzbar ist das Polymer z.B. wenn Wasserstoffprotonen von der Polymerhauptkette photochemisch, insbesondere auch unter Verwendung eines Photoini-

tiators oder durch Elektronenstrahlen abgetrennt werden können, so dass ein Radikal entsteht, welches weitere chemische Reaktionen eingehen kann.

Vorzugsweise enthält der Kaschierklebstoff einen Photoinitiator.

5

Beim Photoinitiator kann es sich z.B. um sogenannte α -Spalter handeln, das sind Photoinitiatoren, bei denen eine chemische Bindung gespalten wird, so dass 2 Radikale entstehen, die die weiteren Vernetzungs- oder Polymerisationsreaktionen initiieren.

- 10 Genannt seien z.B. Acylphosphinoxide (Lucirin® Marken der BASF), Hydroxyalkylphenone (z.B. Irgacure® 184), Benzoinderivate, Benzilderivate, Dialkyloxyacetophenone.

Insbesondere kann es sich um sogenannte H-Abstraktoren handeln, welche ein Wasserstoffatom von der Polymerkette ablösen, z.B. handelt es sich hierbei um Photoinitiatoren mit einer Carbonylgruppe. Diese Carbonylgruppe schiebt sich in eine C-H Bindung unter Ausbildung einer C-C-O-H Gruppierung.

15

Genannt seien hier insbesondere Acetophenon, Benzophenon und deren Derivate.

- 20 Es können beide Klassen von Photoinitiatoren allein oder auch im Gemisch verwendet werden.

In einer besonderen Ausführungsform ist der Photoinitiator oder zumindest einer der Photoinitiatoren, falls ein Gemisch verwendet wird, an das Polymer A) gebunden.

25

Besonders bevorzugt handelt es sich um einen Fotoinitiator, welcher durch radikalische Copolymerisation in die Polymerkette eingebaut ist. Vorzugsweise enthält der Fotoinitiator dazu eine Acryl- oder (Meth)acrylgruppe.

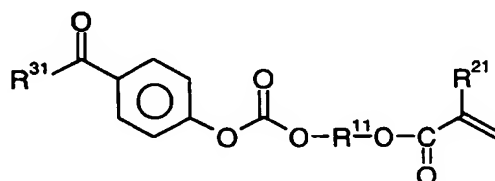
- 30 Geeignete copolymerisierbare Fotoinitiatoren sind Acetophenon- oder Benzophenonderivate, welche mindestens eine, vorzugsweise eine, ethylenisch ungesättigte Gruppe enthalten. Bei der ethylenisch ungesättigten Gruppe handelt es sich vorzugsweise um eine Acryl- oder Methacrylgruppe.

- 35 Die ethylenisch ungesättigte Gruppe kann direkt an den Phenylring des Acetophenon- oder Benzophenonderivats gebunden sein. Im allgemeinen befindet sich zwischen Phenylring und ethylenisch ungesättigter Gruppe eine Spacergruppe (Abstandshalter).

Die Spacergruppe kann z.B. bis 100 C-Atome enthalten.

40

Geeignete Acetophenon- oder Benzophenonderivate sind z.B. in EP-A-346 734, EP-A-377199 (1. Anspruch), DE-A-4 037 079 (1. Anspruch) und DE-A- 3 844 444 (1. Anspruch) beschrieben und sind durch diesen Verweis auch in der vorliegenden Anmeldung offenbart. Bevorzugte Acetophenon- und Benzophenonderivate sind solche der Formel



worin R¹¹ für einen organischen Rest mit bis zu 30 C-Atomen, R²¹ für ein H-Atom oder eine Methylgruppe und R³ für eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe steht.

R¹¹ steht besonders bevorzugt für eine Alkylengruppe, insbesondere für eine C₂-C₈-Alkylengruppe.

R³¹ steht besonders bevorzugt für eine Methylgruppe oder eine Phenylgruppe.

Der erfindungsgemäße Kaschierklebstoff enthält vorzugsweise 0,0001 bis 1 mol, besonders bevorzugt 0,0002 bis 0,1, ganz besonders bevorzugt 0,003 bis 0,01 mol des Fotoinitiators, bzw. der als Fotoinitiator wirksamen, an das Polymer gebundenen Molekülgruppe, pro 100 g der Gewichtssumme von A) + B).

Das Polymer A) hat vorzugsweise einen K-Wert von 10 bis 90, insbesondere von 30 bis 80, besonders bevorzugt von 40 bis 60, gemessen in Tetrahydrofuran (1%ige Lösung, 21°C).

Der K-Wert nach Fikentscher ist ein Maß für das Molekulargewicht und Viskosität des Polymerisats.

Das mit dem obigen K-Wert-Bereich verbundene Molgewicht ist weitaus höher als das Molgewicht der Verbindungen B). Das gewichtsmittlere Molgewicht des Polymeren A) ist im allgemeinen mindestens doppelt, insbesondere mindestens 10 mal so hoch wie das der Verbindungen B).

Die Glasübergangstemperatur (T_g) des Polymeren beträgt vorzugsweise -60 bis +10°C, besonders bevorzugt -55 bis 0°C, ganz besonders bevorzugt -55 bis -10°C.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren läßt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature" bestimmen.

5

Polymere A) können durch Copolymerisation der monomeren Komponenten unter Verwendung der üblichen Polymerisationsinitiatoren sowie gegebenenfalls von Reglern hergestellt werden, wobei man bei den üblichen Temperaturen in Substanz, in Emulsion, z.B. in Wasser oder flüssigen Kohlenwasserstoffen, oder in Lösung polymerisiert.

10 Vorzugsweise werden die Polymeren durch Polymerisation der Monomeren in Lösungsmitteln (Lösungspolymerisation), insbesondere in Lösungsmitteln eines Siedebereichs von 50 bis 1500°C, vorzugsweise von 60 bis 120°C unter Verwendung der üblichen Mengen an Polymerisationsinitiatoren, die im allgemeinen bei 0,01 bis 10, insbesondere bei 0,1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren liegt, hergestellt. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole, wie Methanol, Ethanol, 15 n- und iso-Propanol, n- und iso-Butanol, vorzugsweise Isopropanol und/oder Isobutanol sowie Kohlenwasserstoffe wie Toluol und insbesondere Benzine eines Siedebereichs von 60 bis 120°C in Frage. Ferner können Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon und Ester, bei Essigsäureethylester sowie Gemische von Lösungsmitteln der genannten Art eingesetzt werden, wobei Gemische, die Isopropanol 20 und/oder Isobutanol in Mengen von 5 bis 95, insbesondere von 10 bis 80, vorzugsweise von 25 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Lösungsgemisch, enthalten, vorgezogen werden.

25 Als Polymerisationsinitiatoren kommen bei der Lösungspolymerisation beispielsweise Azoverbindungen, Ketonperoxide und Alkylperoxide in Betracht.

Nach der Polymerisation in Lösung können die Lösungsmittel gegebenenfalls unter vermindertem Druck abgetrennt werden, wobei man bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise im Bereich von 100 bis 150°C arbeitet. Die Polymeren können dann in 30 lösungsmittelfreiem Zustand, d.h. als Schmelzen, eingesetzt werden. In manchen Fällen ist es auch von Vorteil, die Polymeren durch Polymerisation in Substanz, d.h. ohne Mitverwendung eines Lösungsmittels, herzustellen, wobei man chargenweise oder auch kontinuierlich, z.B. nach den Angaben der US-PS 4 042 768, arbeiten kann.

35

Zu den Verbindungen B)

Als Verbindungen B) kommen übliche radikalisch polymerisierbare Monomere mit definierter chemischer Strukturformel und einem tatsächlichen Molgewicht unter 200 g/mol 40 in Betracht (im Nachfolgenden als Verbindungen B1 bezeichnet).

Verbindungen B1 haben eine polymerisierbare Gruppe.

5 Als Verbindungen B1 sind insbesondere die oben aufgeführten Monomere zu nennen, aus denen das Polymer A) aufgebaut sein kann. Insbesondere zu nennen sind Acrylmonomere mit einer Acryl- oder Methacrylgruppe.

Sonstige Verbindungen B, die nicht unter B1 fallen werden im Nachfolgenden B2 genannt.

10

Insbesondere handelt es sich bei Verbindungen B2 um (Meth)acrylatverbindungen, bevorzugt sind jeweils die Acrylatverbindungen, d.h. die Derivate der Acrylsäure.

15 Bevorzugte (Meth)acrylat-Verbindungen B2 enthalten 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 5 copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen.

20 Das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w der Verbindungen B2 liegt bevorzugt unter 5000, besonders bevorzugt unter 3000 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel). Ganz besonders bevorzugt liegt es unter 2000 und insbesondere unter 1000 g/mol. Das M_w von B2 ist besonders bevorzugt größer 250 und ganz besonders bevorzugt größer 400 g/mol.

25 Als (Meth)acrylatverbindungen genannt seien (Meth)acrylsäureester und insbesondere Acrylsäureester von multifunktionellen Alkoholen, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen enthalten. Beispiele solcher Alkohole sind z.B. bifunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, und deren höher kondensierte Vertreter, z.B. wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc., Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte phenolische Verbindungen, wie ethoxylierte bzw. propoxylierte Bisphenole, Cyclohexandimethanol, trifunktionelle und höherfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Ditrime-

30 trimethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxy- und propoxylierte Alkohole.

35

Die Alkoxylierungsprodukte sind in bekannter Weise durch Umsetzung der vorstehenden Alkohole mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- oder Propylenoxid, erhältlich. Vorzugsweise beträgt der Alkoxylierungsgrad je Hydroxylgruppe 0 bis 10, d.h. 1 mol

40 Hydroxylgruppe kann vorzugsweise mit bis zu 10 mol Alkylenoxiden alkoxyliert sein.

Als (Meth)acrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)Acrylsäureester von Polyesterolen handelt.

- 5 Als Polyesterole kommen z.B. solche in Betracht, wie sie durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit Polyolen, vorzugsweise Diolen, hergestellt werden können. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Polyole kommen die oben genannten Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols in Betracht.

- 15 Polyester(meth)acrylate können in mehreren Stufen oder auch einstufig, wie z.B. in EP 279 303 beschrieben, aus Acrylsäure, Polycarbonsäure, Polyol hergestellt werden.

- 20 Weiterhin kann es sich bei Verbindungen B) z.B. um Epoxid- oder Urethan(meth)acrylate handeln.

- Epoxid(meth)acrylate sind z.B. solche wie sie durch Umsetzung von epoxidierten Olefinen oder Poly- bzw. Mono- oder Diglycidylethern, wie Bisphenol-A-diglycidylether, mit (Meth)acrylsäure erhältlich sind.

- 25 Die Umsetzung ist dem Fachmann bekannt und z.B. in R. Holmann, U.V. and E.B. Curing Formulation for Printing Inks and Paints, London 1984, beschrieben.

- 30 Bei Urethan(meth)acrylaten handelt es sich insbesondere um Umsetzungsprodukte von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Poly- bzw. Diisocyanaten (s. ebenfalls R. Holmann, U.V. and E.B. Curing Formulation for Printing Inks and Paints, London 1984).

- Als Verbindungen B sind insbesondere Verbindungen B2 und Mischungen von B2 und B1 geeignet.

- 35 Vorzugsweise bestehen Verbindungen B) insgesamt zu mindestens 50 Gew.-% besonders bevorzugt zu mindestens 75 Gew.-% aus Verbindungen B2). Bevorzugte Verbindungen B2 sind die oben aufgeführten (Meth)acrylsäureester.

Insgesamt gilt für Verbindungen B), unabhängig davon ob es sich um B1, B2 oder Mischungen von B1 und B2 handelt, dass sie bei 21°C, 1 bar flüssig sind.

Die Viskosität der Verbindungen B, bzw. des Gemisches der Verbindungen B beträgt vorzugsweise 0,01 bis 50 mPas, besonders bevorzugt 0,04 bis 10 mPas bei 23°C, 1 bar, gemessen nach DIN EN ISO 3219; ganz besonders bevorzugt beträgt die Viskosität 0,04 bis 2 und insbesondere 0,04 bis 1 mPas.

Im Mittel haben Verbindungen B, bzw. das Gemisch der Verbindungen B 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, besonders bevorzugt 1,5 bis 2,5 polymerisierbare Gruppen pro Molekül.

Zur Mischung von A) und B)

Der Kaschierklebstoff enthält als Bindemittel ein Gemisch von A) und B), wobei der Gewichtsanteil von A) vorzugsweise maximal 99 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 95 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 bzw. mindestens 60 Gew.-% beträgt.

Entsprechend beträgt der Gewichtsanteil von B) vorzugsweise maximal 70 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 50 Gew.-% bzw. maximal 40 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.-%.

Geeigente Gewichtsbereiche von A) und B) sind insbesondere:

für A): 99 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 95 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 95 bis 60 Gew.-% und insbesondere 95 bis 70 Gew.-%

für B): entsprechend 1 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 5 bis 30 Gew.-%

Sämtliche Gewichtsangaben für A) und B) sind dabei auf die Gewichtssumme von A) und B) bezogen.

Die Mischung von A) und B) kann nach üblichen Verfahren hergestellt werden.

Vorzugsweise wird Polymer A) erhitzt, z.B. auf Temperaturen zwischen 50 und 130°C, und Verbindungen A) werden, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Zusatzstoffen, eingerührt.

Zu den Kaschierklebstoffen

Die Kaschierklebstoffe können allein aus dem Gemisch von A) und B) bestehen.

- 5 Wasser oder sonstige Lösemittel, z.B. aus der Lösungspolymerisation von A) sind vorzugsweise allenfalls in geringen Mengen vorhanden.

- 10 Vorzugsweise enthält der Kaschierklebstoff weniger als 5 Gew.-Teile, insbesondere weniger als 2 bzw. 1 Gew.-Teil Wasser und/oder Lösemittel auf 100 Gew.-Teile der Gewichtssumme von A) und B). Besonders bevorzugt ist der Kaschierklebstoff im wesentlichen frei von Wasser und sonstigen Lösemitteln.

- 15 Vorzugsweise enthält der Kaschierklebstoff mindestens einen Photoinitiator (s.oben). Soweit es sich dabei nicht um einen an das Polymer gebundenen Photoinitiator handelt, kann der Photoinitiator dem Gemisch von A) und B) oder bereits den Komponenten A) oder B) zu jeder Zeit zugesetzt werden.

Weitere Zusatzstoffe sind z.B. Stabilisatoren, Biozide oder Netzmittel.

- 20 Das Gemisch aus A) und B), und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffen wird als Kaschierklebstoff zum Verkleben von großflächigen Substraten, d. h. zur Herstellung von Laminaten, verwendet. Das Gemisch lässt sich aufgrund seiner im Vergleich zum Polymer A) geringeren Viskosität leichter verarbeiten.

- 25 Als zu verklebende Substrate eignen sich z. B. Polymerfolien, insbesondere aus Polyethylen, orientiertem Polypropylen, Polyamid, Polyester, z.B. Polyethylenterephthalat (PET), Celluloseacetat, Zellglas, mit Metall (z. B. Aluminium) beschichtete (bedampfte) Polymerfolie (kurz: metallisierte Folien) oder auch Papier, Karton oder Metallfolien, insbesondere aus Aluminium. Die genannten Folien können auch z. B. mit Druckfarben bedruckt sein.
- 30

Der Kaschierklebstoff wird auf zumindest ein großflächiges Substrat vorzugsweise mit einer Schichtdicke von 0,1 bis 20, besonders bevorzugt 2 bis 15 g/m² z. B. durch Rakeln, Streichen etc. aufgetragen.

- 35 Das beschichtete Substrat dann sofort oder zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt mit einem zweiten Substrat kaschiert werden, wobei die Temperatur z. B. 20 bis 200, vorzugsweise 20 bis 70°C und der Druck z. B. 1 bis 30, vorzugsweise 3 bis 20 N/m² betragen kann.

Mindestens eines der beiden zu verklebenden Substrate sollte transparent für energiereiches Licht, insbesondere UV-Licht oder Elektronenstrahlung sein.

- 5 Bei der Verwendung eines Fotoinitiators sollte dieser Fotoinitiator natürlich in dem Wellenlängenbereich aktivierbar sein, in dem die Folie transparent ist. Bei PET-Folien (Transparenz > 320 nm) verwendet man daher Acylphosphinoxide.

Das Polymerisat bzw. die Dispersion wird bevorzugt als Klebstoff für die Glanzfolienkaschierung oder Verbundfolienkaschierung verwendet.

10

Bei der Glanzfolienkaschierung werden Papier oder Karton mit transparenten Polymerfolien verklebt. Die Papiere oder Kartone können bedruckt sein.

15

Bei der Verbundfolienkaschierung werden verschiedene Folien miteinander verklebt, um die Eigenschaften dieser Folien zu kombinieren. Bedeutung haben Verbundfolien z.B. für Verpackungen.

20

Direkt nach der Verklebung kann die Kaschierklebstoffschicht durch die transparente Folie mit energiereichem Licht, welches die Vernetzungsreaktionen auslöst, bestrahlt werden.

25

Vorzugsweise handelt es sich dabei um UV-Licht oder Elektronenstrahlen. Zur UV-Bestrahlung können handelsübliche Quecksilbermitteldrucklampen oder Laser verwendet werden, die im UV-Bereich emittieren.

30

Unmittelbar nach der Bestrahlung kann eine Weiterverarbeitung, z.B. Nutung oder Prägung der kaschierten Substrate, z.B. der mit Folie kaschierten Kartone erfolgen. Die Klebstoffschicht ist durchvernetzt und nicht mehr klebrig. Bei noch klebrigen Klebstoffschichten besteht insbesondere das Problem, dass die Werkzeuge, z.B. Schneidwerkzeuge, bei der Weiterverarbeitung verschmutzen.

35

Eine Wartezeit ist nicht mehr erforderlich.

40

Mit dem erfindungsgemäßen Kaschierklebstoff werden Substratverbunde mit hoher Haftfestigkeit, auch im Bereich von Nuten oder Prägungen und hoher Transparenz und hohem Glanz erhalten.

Der Kaschierklebstoff ist lagerstabil. Eine Trocknung des Kaschierklebstoffs nach Auftragen auf ein großflächiges Substrat ist nicht notwendig.

Beispiele

5

Polymere A - Herstellung

Abkürzungen: n-Butylacrylat (BA)

Ethylacrylat (EA)

10

Acrylsäure (AS)

Copolymerisierbares Benzophenonderivat der Formel I (FI)

Iso-Butanol (BuOH)

	Einwaage	Einsatzstoff
Vorlage 1	Gesamt: 179,1 g	
	125,918 g	BuOH
	50,464 g	von Zulauf 1
	2,718 g	von Zulauf 2
Zulauf 1	Gesamt: 1009,28 g	
	895,0 g	n-Butylacrylat
	70,0 g	Ethylacrylat
	30,0 g	Acrylsäure
	14,286 g	Fotoinitiator 35 %ig
Zulauf 2	Gesamt: 27,18 g	
	2,0 g	tert.-Butylperoctoat
	25,184 g	BuOH
Zulauf 3	Gesamt: 18,78 g	
2	2,0 g	tert.-Butylperoctoat
	16,789 g	von LM i-BuOH
BuOH Gesamt: 167,89 g		

15 Fahrweise:

Polymerisation läuft unter leichtem Stickstoffstrom. Während der Zugabe der Zuläufe 1 und 2 beträgt die Innentemperatur 100°C.

Vorlage 10 min bei 100°C anpolymerisieren.

Die Zuläufe 1 und 2 gleichzeitig starten.

20

Zulaufzeiten: Zulauf 1: 1 in 3 h
Zulauf 2: 2 in 3 h 15 min
Zulauf 3: 4 in 5 min

- 5 Nach Zulauf 2 Ende den Zulauf 3 in 5 min zudosieren. Gleichzeitig mit Beginn des Zulauf 3 die Temperatur innerhalb von 15 min auf 115°C erhöhen und insgesamt 45 min auspolymerisieren.

Die Rührerdrehzahl beträgt bis zum Ende der Zuläufe 100 Upm und danach 75 Upm.

10

Nach der Polymerisation 1 h bei 135°C und Vakuum entgasen.

Die Zusammensetzung der Polymere ist in Tabelle 1 angegeben.

- 15 Tabelle 1

Polymer	BA Gew.-%	EA Gew.-%	AS Gew.-%	FI Gew.-%	K-Wert
A1	89,5	7	3	0,5	45,1
A2	90	7	3	-	43,8

Herstellung der Kaschierklebstoffe

- 20 Als Verbindung B wurde ein alkoxyliertes Trimethylolpropantriacyrlat mit einer Viskosität von 0,07 – 0,13 mPas verwendet.

Soweit ein separater Photoinitiator verwendet wurde, wurde dieser bei 70°C in Verbindung B gelöst.

25

Verwendete Fotoinitiatoren:

Irgacure 184: Phenyl-(1-hydroxy)cyclohexylketon

Benzophenon:

- 30 Polymer A wurde auf 100°C erhitzt und die auf 70°C erwärmte Verbindung B bzw. die vorstehende Lösung eingerührt.

Die Viskosität von Polymer A) beträgt 70.000 mPas, die Viskosität der Mischungen 13.000 mPas.

35

Glanzfolienkaschierung

Substrate: Chromoduplex 2-Karton, bedruckt

Chromolux 700-Karton, bedruckt

5 Polypropylenfolie, einseitig elektrisch vorbehandelt (PP) oder Polyestere-
rephthalatfolie (PET)

10 Der zu prüfende Kleber (Temperatur des Klebstoffs 95°C) wird mittels eines Balkenra-
kels direkt auf die PP-Folie oder PET-Folie beschichtet (Kleberauftragsmenge 5 – 6 g
trocken/m²). Der bedruckte Karton wurde in der Rollenkaschierstation bei 70°C, auf-
gepreßt.

Danach wurde durch die transparente Folie mit UV-Licht bestrahlt. Die Bestrahlungs-
dosis betrug 62 mJ/cm².

15 Die erhaltenen Klebstoffschichten sind klebfrei.

Prägung - ist die mechnische Verformung der Oberfläche der kaschierten Substrate
mittels einer Rasterwalze auf der Folienseite.

20 Die Kaschierung wurde nach der UV-Bestrahlung in einem Walzenstuhl mit Prägewal-
ze auf der Folienseite geprägt. Die Prägungen werden nach vorgewählten Lagerzeiten
auf Ablösung der Kaschierfolie vom Karton geprüft und beurteilt (siehe Noten bei Tabel-
le 4).

25 Nutung - ist die mechanische Verformung (Rillen) von Glanzfolienkaschierungen.

30 Die Kaschierung wurde nach der UV-Bestrahlung in einer Hebelpresse genutet. Die
Nuten werden nach vorgewählten Lagerzeiten auf Ablösung der Kaschierfolie vom
Karton geprüft und beurteilt (siehe Noten bei Tabelle 3).

Die Haftung wird durch abziehen der Folie vom Karton im Winkel von ca. 180 Grad
geprüft und beurteilt (siehe Noten bei Tabelle 2).

35

Tabelle 2

Beurteilung der Haftung

	Auftragsgewicht 6 g/m ² , PP-Folie 12 µm, Chromolux 700		
Klebstoff (Gewichtsteile)	sofort	nach 1 Tag	nach 1 Woche
2 A1 1 B 5 % Irgacure 184	4	2-3	2
2 A1 1 B 5 % Benzophe- non	1	1	1
2 A2 1 B 5 % Irgacure 184	4	2	2
2 A2 1 B 5 % Benzophe- non	1	1	1

5

Benotung:

1 = Vollflächiger Papier- oder Faserausriß

2 = Teilweiser papier- oder Faserausriß

3 = Gute Haftung mit Adhäsionsbruch Karton oder Folie

10 4 = Schwache Haftung

5 = keine Haftung auf Karton oder Folie

Die Gewichtsangabe des Fotoinitiators erfolgt in Gew.-%, bezogen auf die Summe A + B.

15

Tabelle 3

Nutzung

	Auftragsgewicht 6 g/m ² , PP-Folie 12 µm, Chromolux 700		
Klebstoff (Gewichtsteile)	sofort	nach 1 Tag	nach 1 Woche
2 A1 1 B 5 % Irgacure 184	1	1	1
2 A1 1 B 5 % Benzophe- non	1	1	1
2 A2 1 B 5 % Irgacure 184	1	1	1
2 A2 1 B 5 % Benzophe- non	1	1	1

5

Benotung:

1 Nut ist vollständig in Ordnung

2 Nut ist an einzelnen Stellen leicht geöffnet

3 Nut ist an einzelnen Stellen deutlich geöffnet

10 4 Nut ist vollständig offen

Tabelle 4

Prägung

	Auftragsgewicht 6 g/m ² , PP-Folie 12 µm, Chromolux 700		
Klebstoff (Gewichtsteile)	sofort	nach 1 Tag	nach 1 Woche
2 A1 1 B 5 % Irgacure 184	1	1	1
2 A1 1 B 5 % Benzophe- non	1	1	1
2 A2 1 B 5 % Irgacure 184	1	1	1
2 A2 1 B 5 % Benzophe- non	1	1	1

5

Benotung:

1 = Vertiefungen geöffnet: 0 bis < 10 %

2 = Vertiefungen geöffnet: > = 10 bis < = 40 %

3 = Vertiefungen geöffnet: > = 40 bis < = 60 %

10 4 = Vertiefungen geöffnet: > 60 bis < = 90 %

5 = Vertiefungen geöffnet: > 90 bis 100 %

Patentansprüche

1. Kaschierklebstoff, enthaltend als Bindemittel ein Gemisch aus
 - 5 A) einem Polymer, welches erhältlich ist durch Polymerisation von radikalisch polymerisierbaren Verbindungen, und
 - B) Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbare Gruppen (kurz polymerisierbare Gruppe) und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w kleiner 5000 g/mol.
- 10 2. Kaschierklebstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer zu mindestens 40 Gew % aus (Meth)acrylaten aufgebaut ist.
3. Kaschierklebstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer
15 durch Bestrahlung mit energiereichem Licht vernetzbar ist.
4. Kaschierklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass an das Polymer ein Fotoinitiator gebunden ist.
- 20 5. Kaschierklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein mittleres Molgewicht hat, welches mindestens doppelt so hoch ist wie das Molgewicht von B).
6. Kaschierklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
25 das Polymer einen K-Wert von 10 bis 90 (Tetrahydrofuran, 1gew%ige Lösung, 21°C) hat.
7. Kaschierklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polymer um ein Lösungspolymerisat handelt.
- 30 8. Kaschierklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen B) bei 21°C, 1 bar flüssig sind und eine Viskosität von 0,05 bis 50 Pas haben.
9. Kaschierklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass
35 die Verbindungen B) im Mittel 1 bis 5 polymerisierbare Gruppen pro Molekül enthalten.

10. Kaschierklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den polymerisierbaren Gruppen der Verbindungen B um Acryl- oder Methacrylgruppen handelt.
- 5 11. Kaschierklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Verbindungen B) um (Meth)acrylsäureester von mehrwertigen, gegebenenfalls alkoxylierten Alkoholen handelt.
- 10 12. Kaschierklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil der Verbindungen B) 5 bis 70 Gew. %, bezogen auf die Gewichts-
summe von A) +B), beträgt.
- 15 13. Kaschierklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Kaschierklebstoff 0,0001 bis 1 mol eine Fotoinitiators oder einer Fotoinitiatorgruppe pro 100g der Gewichtssumme von Polymer A) und Verbindungen B) enthält.
- 20 14. Kaschierklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Kaschierklebstoff weniger als 5 Gew.-Teile Wasser oder Lösemittel, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Gewichtssumme aus A) und B) enthält.
- 25 15. Verwendung des Kaschierklebstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 für die Glanzfolienkaschierung, d.h. zum Verkleben von transparenten Polymerfolien mit Papier oder Karton.
- 30 16. Verwendung des Kaschierklebstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 für die Verbundfolienfolienkaschierung, d.h. zum Verkleben von Polymerfolien mit anderen Polymerfolien, Metallfolien oder metallisierten Folien.
- 35 17. Verfahren zur Verklebung einer UV-Licht oder Elektronenstrahl durchlässigen Folie mit einem weiteren Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass ein Kaschierklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 auf mindestens eins der zu verklebenden Substrate aufgebracht wird, die Substrate verklebt werden und danach die UV Licht oder Elektronenstrahl durchlässige Folie mit energiereichem Licht bestrahlt wird.
18. Verfahren gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die UV Licht oder Elektronenstrahl-durchlässige Folie bedruckt ist.

19. Substratverbunde erhältlich durch Verwendung gemäß Ansprüchen 15 oder 16 oder nach Verfahren gemäß Anspruch 17 oder 18.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter

Application No

PCT

03/14273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/18 C09J4/00 C09J133/06 C09J131/02 C08J5/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C09J C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 03/011993 A (FRICKE HANS-JOACHIM ; MEYER-ROSCHE BERND (DE); BASF AG (DE); JUNG MAR) 13 February 2003 (2003-02-13) abstract; claims 1-13 page 10, line 7	1-9, 12-19
X	EP 0 950 698 A (BASF AG) 20 October 1999 (1999-10-20) abstract; claims 1-12 page 6, line 2	1, 2, 5, 7, 9, 15, 16, 19
X	US 2002/032251 A1 (JARIA RAJNI ET AL) 14 March 2002 (2002-03-14) abstract; claims 1-22 page 4, paragraph 0068-0079	1-4, 9-13, 17, 18
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 2004

Date of mailing of the international search report

28/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bergmans, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No
PCT 03/14273

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 323 560 A (GEN ELECTRIC) 12 July 1989 (1989-07-12) abstract; claims 1-26 page 3, lines 51-59 page 4, lines 24-55 page 5, lines 9-25	1-5, 9-14,17, 18
A	DE 199 35 624 A (BASF AG) 1 February 2001 (2001-02-01) cited in the application abstract; claims 1-11	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte application No
PCT 03/14273

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03011993	A	13-02-2003	DE 10135379 A1 WO 03011993 A1	06-02-2003 13-02-2003
EP 0950698	A	20-10-1999	DE 19816742 A1 EP 0950698 A1	21-10-1999 20-10-1999
US 2002032251	A1	14-03-2002	EP 1082398 A1 JP 2002509977 T CN 1303422 T WO 9950368 A1 TW 530187 B	14-03-2001 02-04-2002 11-07-2001 07-10-1999 01-05-2003
EP 0323560	A	12-07-1989	US 4902578 A AU 2753888 A CA 1331663 C DE 3851946 D1 DE 3851946 T2 EP 0323560 A2 JP 2003434 A JP 5055537 B KR 9107589 B1	20-02-1990 06-07-1989 23-08-1994 01-12-1994 08-06-1995 12-07-1989 09-01-1990 17-08-1993 28-09-1991
DE 19935624	A	01-02-2001	DE 19935624 A1 CN 1347441 T WO 0063314 A1 EP 1171539 A1 JP 2002542372 T	01-02-2001 01-05-2002 26-10-2000 16-01-2002 10-12-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inten des Aktenzeichen
PCT 03/14273

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F220/18 C09J4/00 C09J133/06 C09J131/02 C08J5/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C09J C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 03/011993 A (FRICKE HANS-JOACHIM ; MEYER-ROSCHE BERND (DE); BASF AG (DE); JUNG MAR) 13. Februar 2003 (2003-02-13) Zusammenfassung; Ansprüche 1-13 Seite 10, Zeile 7	1-9, 12-19
X	EP 0 950 698 A (BASF AG) 20. Oktober 1999 (1999-10-20) Zusammenfassung; Ansprüche 1-12 Seite 6, Zeile 2	1,2,5,7, 9,15,16, 19
X	US 2002/032251 A1 (JARIA RAJNI ET AL) 14. März 2002 (2002-03-14) Zusammenfassung; Ansprüche 1-22 Seite 4, Absatz 0068-0079	1-4, 9-13,17, 18
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. April 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

28/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bergmans, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter- des Aktenzeichens
PCI 03/14273

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 323 560 A (GEN ELECTRIC) 12. Juli 1989 (1989-07-12) Zusammenfassung; Ansprüche 1-26 Seite 3, Zeilen 51-59 Seite 4, Zeilen 24-55 Seite 5, Zeilen 9-25 -----	1-5, 9-14, 17, 18
A	DE 199 35 624 A (BASF AG) 1. Februar 2001 (2001-02-01) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1-11 -----	1-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern
s Aktenzeichen
PCT 03/14273

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03011993	A	13-02-2003	DE WO	10135379 A1 03011993 A1	06-02-2003 13-02-2003
EP 0950698	A	20-10-1999	DE EP	19816742 A1 0950698 A1	21-10-1999 20-10-1999
US 2002032251	A1	14-03-2002	EP JP CN WO TW	1082398 A1 2002509977 T 1303422 T 9950368 A1 530187 B	14-03-2001 02-04-2002 11-07-2001 07-10-1999 01-05-2003
EP 0323560	A	12-07-1989	US AU CA DE DE EP JP JP KR	4902578 A 2753888 A 1331663 C 3851946 D1 3851946 T2 0323560 A2 2003434 A 5055537 B 9107589 B1	20-02-1990 06-07-1989 23-08-1994 01-12-1994 08-06-1995 12-07-1989 09-01-1990 17-08-1993 28-09-1991
DE 19935624	A	01-02-2001	DE CN WO EP JP	19935624 A1 1347441 T 0063314 A1 1171539 A1 2002542372 T	01-02-2001 01-05-2002 26-10-2000 16-01-2002 10-12-2002